

## Fractional crystallisation of primary unsaturated fatty alcohol mixture - useful as intermediate e.g. for surfactant and cosmetics

Patent Number : DE19712506

International patents classification : C07C-029/78 C07C-033/02 C07C-027/02 C07C-029/149 C07C-067/02 C07C-067/03 C07C-069/52

**• Abstract :**

DE19712506 A Preparation of unsaturated fatty alcohols with improved cold properties comprises subjecting primary alcohols of formula R1OH (I) to fractional crystallisation; in which R1 = (mainly) unsaturated 6-22C hydrocarbyl.

USE - These alcohols are useful intermediates, e.g. for surfactants and cosmetics.

ADVANTAGE - (I) are usually obtained from more or less unsaturated natural raw materials (fats and oils) by 1 of 3 methods. The first gives waxy products with an iodine number (IN) < 80; the second products with IN = 80-85 (90-100 after fractional distillation) but unacceptable colour and odour and too high a melting or cloud point (CP) for many applications; and the third a product with IN > 100, which contains significant amounts of poly-unsaturated homologues and is susceptible to autoxidation. Fractional crystallisation increases the IN to > 40, preferably 80-100, reduces CP to at most -1 deg. C, especially at most -2 deg. C and gives products that are stable towards autoxidation. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE19712506 A1 19981001 DW1998-45 C07C-033/02 5p \* AP: 1997DE-1012506 19970325

WO9842646 A1 19981001 DW1998-45 C07C-029/78  
Ger AP: 1998WO-EP01512 19980316 DSNW: CN JP US DSRW:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
EP1042261 A1 20001011 DW2000-52 C07C-029/78 Ger FD:  
Based on WO9842646 AP: 1998EP-0912480 19980316; 1998WO-  
EP01512 19980316 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL

Priority n° : 1997DE-1012506 19970325

Covered countries : 20

Publications count : 3

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
(COGN-) COGNIS DEUT GMBH

Inventor(s) : BRENDLER L; HECK S; JOHANNISBAUER W;  
KLEIN N; LINDEMANN M; NITSCHE M

**• Accession codes :**

Accession N° : 1998-522033 [45]  
Sec. Acc. n° CPI : C1998-156855

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: D10-A02 D10-A05C  
E10-E04B E10-E04E E10-E04F

Derwent Classes : D21 D23 E17

Compound Numbers : 9845-CGX01-K  
9845-CGX01-P

**• Update codes :**

Basic update code : 1998-45  
Equiv. update code : 1998-45; 2000-52

**PCT**  
 WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C07C 29/78, 27/02, 67/03, 67/02, 69/52, 29/149		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/42646 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Oktober 1998 (01.10.98)	
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01512 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. März 1998 (16.03.98)		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).		
(30) Prioritätsdaten: 197 12 506.9 25. März 1997 (25.03.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>		
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).				
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): NITSCHE, Michael [DE/DE]; Ulrichstrasse 8, D-42655 Solingen (DE). HECK, Stephan [DE/DE]; Aggerstrasse 9, D-50259 Pulheim (DE). LINDEMANN, Manfred [DE/DE]; Eipassstrasse 83, D-42719 Solingen (DE). JOHANNISBAUER, Wilhelm [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 26, D-40699 Erkrath (DE). BRENDLER, Lutz [DE/DE]; W.-Liebknecht-Strasse 27, D-06217 Merseburg (DE). KLEIN, Norbert [DE/DE]; Römerstrasse 1 H, D-40822 Mettmann (DE).				
(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF NON-SATURATED FATTY ALCOHOLS WITH IMPROVED LOW-TEMPERATURE BEHAVIOUR (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON UNGESÄTTIGTEN FETTALKOHOLEN MIT VERBESSERTEM KÄLTEVERHALTEN				
(57) Abstract <p>The invention relates to a method for the production of non-saturated fatty alcohols with improved low-temperature behaviour. In accordance with the invention, primary alcohols of formula (I): R<sup>1</sup>OH, in which R<sup>1</sup> stands for a non-saturated or predominantly non-saturated hydrocarbon radical with 6-22 carbon atoms, are subjected to fractional crystallization. This method makes it possible to obtain products having higher iodine value and lower turbidity point, and is not technically complex.</p>				
(57) Zusammenfassung <p>Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen mit verbessertem Kälteverhalten, bei dem man primäre Alkohole der Formel (I): R<sup>1</sup>OH, in der R<sup>1</sup> für einen ungesättigten oder überwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, einer fraktionierten Kristallisation unterwirft. Es werden mit geringem technischen Aufwand Produkte mit erhöhter Lodzahl und verminderter Trübungspunkt erhalten.</p>				

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Oesterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## **Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen mit verbessertem Kälteverhalten**

### **Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen mit erhöhter Iodzahl und verminderter Trübungspunkt durch fraktionierte Kristallisation.

### **Stand der Technik**

Fettstoffe, insbesondere ungesättigte Fettalkohole, stellen wichtige Zwischenprodukte beispielsweise für die Herstellung von Tensiden und kosmetischen Produkten dar. Eine Übersicht von U.Ploog zu diesem Thema findet sich in **Seifen-Fette-Öle-Wachse 109, 225 (1983)**.

Die Herstellung der ungesättigten Fettalkohole gelingt nicht auf Basis petrochemischer Rohstoffe und Verfahren, man hat vielmehr von mehr oder minder ungesättigten natürlichen Rohstoffen, vorzugsweise Fetten und Ölen sowie den daraus erhältlichen Fettsäuren bzw. Methylestern auszugehen, welche dann in Gegenwart von chrom- und/oder zinkhaltigen Mischoxidkatalysatoren unter Erhalt der Doppelbindung hydriert werden [**Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 4.Aufl., Bd.11, S.436f**]. Die Herstellung ungesättigter Fettalkohole kann grundsätzlich auf drei Wegen erfolgen:

1. Fette und Öle werden einer Druckspaltung mit Wasser unterworfen. Nach Abtrennung des wässrigen Glycerins werden Spaltfettsäuren erhalten, die Gemische gesättigter und ungesättigter Fettsäuren darstellen. Da eine gemeinsame Hydrierung dieser Säuren das Verhältnis gesättigter und ungesättigter Anteile nicht verschieben kann, werden auf diesem Wege nur Fettalkohole einer niedrigen Iodzahl im Bereich von kleiner 80, vorzugsweise 50 bis 55 erhalten.
2. Eine destillative Trennung gesättigter und ungesättigter Fettsäuren gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen ist nur mit einem unverhältnismäßig hohen technischen Aufwand möglich. Abweichend von Verfahren 1 können die aus den Triglyceriden gewonnenen Spaltfettsäuren jedoch über

den Weg der Umsetzung in einen überwiegend gesättigten und einen überwiegend ungesättigten Fettsäureschnitt überführt werden. Die Hydrierung des ungesättigten Fettsäureanteils - gegebenenfalls nach Veresterung mit Methanol - liefert technische Oleyalkohole eines Iodzahlbereiches von etwa 80 bis 85, die in der Technik durch fraktionierte Destillation zu Produkten mit einer Iodzahl von 90 bis 100 weiterverarbeitet werden.

3. Weiterhin ist es möglich, hochgesättigte Pflanzenöle einer Umesterung zu unterwerfen, bei der Methylester mit einem vergleichsweise geringen Anteil an gesättigten Homologen anfallen. Eine Umsetzung ist in diesem Fall weder möglich, noch erforderlich, da die Hydrierung unmittelbar hochgesättigte Fettalkohole mit einer Iodzahl oberhalb von 100 liefert.

Die drei genannten Verfahren werden seit langem kommerziell zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen genutzt, sind jedoch mit einer Reihe von Nachteilen verbunden: Die nach Verfahren 1 erhältlichen Produkte besitzen eine Iodzahl unterhalb von 80 und sind wachsartig. Neben des unvorteilhaftigen Erstarrungspunktes weisen sie die Vorteile, die mit einer ungesättigten Struktur verbunden sind, naturgemäß nur anteilig auf. Üblicherweise kommen als Rohstoffe für das Verfahren 2 nur Fette und Öle mit einer Iodzahl im Bereich von 40 bis 70 (z.B. Rindertalg, Schweineschmalz, Palmöl oder Palmstearin) in Frage. Die resultierenden Fettalkohole weisen eine Iodzahl im Bereich von 90 bis 100 auf und kommen aufgrund ihres Eigenschaftsprofils am ehesten für eine technische Verwendung in Frage. Sie sind jedoch häufig weder hinsichtlich ihrer Farb- noch Geruchsqualität zufriedenstellend und weisen für viele Anwendungen einen ebenfalls unvorteilhaft hohen Erstarrungs- bzw. Trübungspunkt auf. Letzteres trifft im übrigen auch für ungesättigte Fettalkohole des gleichen Iodzahlbereiches auf Basis beispielsweise neuen Sonnenblumenöls zu, welches aufgrund seines hohen Anteils an Ölsäure bei niedrigem Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren als Einsatzstoff ebenfalls in Betracht kommen könnte. Für die Herstellung von hochgesättigten Fettalkoholen nach Verfahren 3 kommen schließlich Rapsöl, Olivenöl, Leinöl oder Erdnußöl in Frage. Fettalkohole auf dieser Basis enthalten jedoch einen signifikanten Anteil an mehrfach ungesättigten Homologen und sind daher anfällig gegenüber Autoxidationsprozessen.

Aus der deutschen Patentschrift DE-C1 4422858 (Henkel) ist ferner ein Verfahren bekannt, bei dem man Fettalkohole mit einem Trübungspunkt oberhalb 1°C durch Umesterung von Sonnenblumenöl bzw. LS („low stearic“) Sonnenblumenöl mit Methanol und anschließender Hydrierung der resultierenden Methylester herstellen kann. Aus anwendungstechnischen Gründen ist es jedoch häufig erforderlich, ungesättigte Fettalkohole einzusetzen, die einen noch niedrigeren Trübungspunkt aufweisen.

Demzufolge hat die Aufgabe der Erfindung darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von autoxidationsstabilen, vorzugsweise pflanzlichen ungesättigten Fettalkoholen zur Verfügung zu stellen,

die sich einerseits durch eine Iodzahl oberhalb von 40, vorzugsweise von 80 bis 100 auszeichnen und gleichzeitig einen Trübungspunkt von maximal 0°C, vorzugsweise maximal -1°C und insbesondere maximal -2°C besitzen.

### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen mit verbessertem Kälteverhalten, bei dem man primäre Alkohole der Formel (I),



(I)

in der R<sup>1</sup> für einen ungesättigten oder überwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, einer fraktionierten Kristallisation unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß auch stearinarme Fettalkohole mit hoher Iodzahl und bereits verbessertem Kälteverhalten hinsichtlich des Trübungspunktes weiter optimiert werden können, wenn sie in geeigneter Weise einer fraktionierten Kristallisation unterworfen werden. Damit ist es möglich, Trübungspunkte unterhalb von 0°C und teilweise unter -3°C zu erzielen. Dies ist um so erstaunlicher, als der Festpunkt der Hauptkomponente Oleylalkohol 6 bis 7°C beträgt und in dem Gemisch zumindest vor der fraktionierten Kristallisation nennenswerte Anteile der höherschmelzenden Komponenten Stearylalkohol (Festpunkt 59°C) und Elaidylalkohol (Festpunkt 34 bis 37°C) enthalten sind. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß der niedrige Trübungspunkt des durch fraktionierte Kristallisation hergestellten Alkohols nur aus einem bislang nicht bekannten überproportionalen Einfluß der in Spuren vorhandenen zweifach ungesättigten Alkohole resultiert, wobei nur die cis-cis-Komponenten einen Festpunkt unterhalb von 0°C aufweisen.

### Ungesättigte Fettalkohole

Primäre Alkohole, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens als Einsatzstoffe dienen können, weisen 6 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Beispiele für derartige Rohstoffe sind ungesättigte Fettalkohole wie etwa Palmoleylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Ricinolalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Gadoyleylalkohol und Erucylalkohol. In der Praxis wird man jedoch seltener die reinen ungesättigten Fettalkohole, sondern technische Gemische mit gesättigten Homologen einsetzen, die eine Iodzahl im Bereich von 50 bis 150, vorzugsweise 85 bis 98 aufweisen. Demzufolge ist der Begriff „überwiegend ungesättigt“ so zu verstehen, daß mindestens 50 Mol-% des Fettalkoholgemisches ungesättigte Homologe enthält, die

über 1, 2 oder 3 Doppelbindungen verfügen. Typische Beispiele für derartige Gemische sind tierische Fettalkohole wie beispielsweise Talgfettalkohol oder pflanzliche Fettalkohole wie beispielsweise Palmalkohol, Sonnenblumenfettalkohol, Rübalkohol und dergleichen. Die Fettalkohole lassen sich beispielsweise auf folgende Weisen herstellen:

- (a) durch Spaltung von Triglyceriden, vorzugsweise Rindertalg oder Schweineschmalz, Anreicherung der ungesättigten Fettsäuren über den Weg der Umnetztrennung, Veresterung der Fettsäuren mit Methanol, Hydrierung der Methylester und gegebenenfalls destillative Aufarbeitung, oder
- (b) durch Umesterung von Triglyceriden, vorzugsweise Rüböl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl und dergleichen mit Methanol, Hydrierung der Methylester und gegebenenfalls destillative Aufarbeitung.

Unter Umnetztrennung ist dabei das bekannte Verfahren zu verstehen, bei dem man Mischungen von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren soweit abkühlt, daß die festen Anteile ausfallen, die resultierende Suspension mit einer wäßrigen Netzmittellösung behandelt und die entstehende Emulsion anschließend durch Zentrifugieren in einen Anteil mit niedriger und einen mit hoher Iodzahl auftrennt [vgl. K.Schmid in *Fat Sci.Technol.* **89**, 237 (1987)].

#### Fraktionierte Kristallisation

Die fraktionierte Kristallisation stellt ein an sich bekanntes technisches Verfahren dar, welches beispielsweise bei der Reinigung von Ölen oder Spaltfettsäuren angewendet wird. Die Fraktionierung kann sowohl lösungsmittelfrei aus der Schmelze oder aber als Lösemittelkristallisation durchgeführt werden. Im letzten Fall wird der Fettalkohol üblicherweise in einer Konzentration von 5 bis 40 und vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% in einem geeigneten Solvens wie beispielsweise Aceton, Tetrahydrofuran, Methanol oder Ethanol gelöst und anschließend bei im Vergleich zur Schmelzkristallisation niedrigeren Temperaturen fraktioniert. Der Prozeß der fraktionsierten Kristallisation kann sowohl batchweise, wie z.B. in einem diskontinuierlichen Rührkessel, einem Fallfilmkristallisator oder anderen, sich belegenden Oberflächenkühlem als auch kontinuierlich, z.B. in Kristallisationskolonnen, mechanisch zwangsfördernden Apparaturen wie Kratzkühlem oder Kristallisierschnecken, oder aber in Sedimentationsapparaten wie Teller- oder Kühl scheibenkristallisatoren durchgeführt werden.

Vor der Abkühlung der ungesättigten Einsatzstoffe im Kristallisator ist es empfehlenswert, wenn auch nicht zwingend, den Fettalkohol mit Kristallen aus einer vorangegangenen Kristallisation zu impfen. Abhängig von der Qualität der eingesetzten Fettalkohole sollte die Fraktionierung bei Temperaturen im Bereich von 5 bis 35, vorzugsweise 10 bis 25°C starten, wobei die niedrigeren Temperaturen in der

Regel nur für pflanzliche Fettalkohole mit hoher Iodzahl Bedeutung haben. Die Abkühlung im Kristallisationsator sollte langsam erfolgen und in Abhängigkeit von Ausgangsgemisch und Lösemittel Haltepunkte aufweisen. Typische Abkühlgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 K/h. Werden Fettalkohole mit niedrigem Erstarrungspunkt eingesetzt, kann bereits durch die Abtrennung einer Kristallfraktion eine Restschmelze mit einem Trübungspunkt unter 0°C erzielt werden. Vorzugsweise sollte die Fraktionierung jedoch mehrstufig, insbesondere in 2 bis 4 Stufen durchgeführt werden. Zur Steigerung der Selektivität ist es ferner möglich, eine der ersten Kristallfraktionen aufzuschmelzen, ein zweites Mal durch Kristallisation zu fraktionieren und die dabei erhaltene Restschmelze mit der Restschmelze des ursprünglichen Fraktionierschrittes zu vereinigen. Im Fall der fraktionierten Schmelzkristallisation empfiehlt es sich, den letzten Fraktionierschritt bei Temperaturen im Bereich von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 5°C durchzuführen. Bei Einsatz von Lösemitteln wird die letzte Fraktionierung in der Regel bei Temperaturen im Bereich von -10 bis -20, vorzugsweise -12 bis -18°C durchgeführt.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen ungesättigten Fettalkohole weisen einen Trübungspunkt von 0°C und darunter auf. Sie eignen sich beispielsweise als Rohstoffe zur Herstellung von Tensiden und lassen sich durch Sulfatierung in Fettalkoholsulfate überführen. Als Co-Emulgatoren oder Konsistenzgeber können sie auch in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet werden.

## Beispiele

---

### Beispiel 1:

Rindertalg einer technischen Qualität wurde in an sich bekannter Weise einer Druckspaltung, Umnetztrennung und katalytischen Hydrierung unterworfen. Auf diesem Wege wurde ein ungesättigter Talgfettalkohol mit einer Iodzahl von 86 und einem Trübungspunkt von 9,5°C hergestellt. 500 g dieses Fettalkohols wurden in einem batchweise betriebenen 1-l-Rührkesselkristallisator überführt. Die Keimbildung wurde durch eine kurzzeitige Abkühlung des Ausgangsgemisches auf 5°C eingeleitet. Anschließend wurde das Gemisch auf 25°C erhitzt, mit einer Geschwindigkeit von 3 K/h auf 20°C abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die entstandene Kristallsuspension wurde auf eine mit 20°C temperierte Filternutsche aufgegeben und damit die Kristallfraktion F1 abgetrennt. Das Filtrat wurde in den Kristallisator zurückgeführt, wiederum mit 3 K/h auf 11°C abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Suspension wurde mit Hilfe der temperierten Nutsche getrennt und damit die Kristallfraktion F2 erhalten. Das Filtrat wurde abermals in den Kristallisator zurückgeführt, wiederum mit 3 K/h auf 6°C abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Suspension wurde mit Hilfe der temperierten Nutsche getrennt und damit die Kristallfraktion F3 sowie die Restschmelze F4 erhalten. In Tabelle 1 sind die Ausbeuten und die Kenndaten der Fraktionen zusammengefaßt.

**Tabelle 1**  
Fraktionierung von Fettalkohol (IZ = 86)

Fraktion	Menge [g]	Ausbeute [%]	IZ	Trübungspunkt [°C]
Ausgangsgemisch	500		86	9,5
F1	10,5	2,1	60	30,7
F2	29,0	5,8	69	23,9
F3	148,5	29,7	81,9	14,1
F4	312,5	62,4	92,1	-1,6

### Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurde aus technischem Rindertalg ein ungesättigter Fettalkohol mit einer Iodzahl von 91 und einem Trübungspunkt von 4,6°C hergestellt. Die Keimbildung wurde durch eine kurzzeitige Abkühlung des Ausgangsgemisches auf 1°C eingeleitet. Anschließend wurde das Gemisch auf 11°C erwärmt, mit einer Geschwindigkeit von 3 K/h auf 6°C abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die entstandene Kristallsuspension wurde auf eine mit 11°C temperierte Filternutsche aufgegeben und damit die Kristallfraktion F1 abgetrennt. Das Filtrat wurde in den Kristallisator

zurückgeführt, wiederum mit 3 K/h auf 3°C abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Suspension wurde mit Hilfe der temperierten Nutsche getrennt und damit die Kristallfraktion F2 erhalten. Das Filtrat wurde abermals in den Kristallisator zurückgeführt, wiederum mit 3 K/h auf 2°C abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Suspension wurde mit Hilfe der temperierten Nutsche getrennt und damit die Kristallfraktion F3 sowie die Restschmelze F4 erhalten. In Tabelle 2 sind die Ausbeuten und die Kenndaten der Fraktionen zusammengefaßt.

**Tabelle 2**  
Fraktionierung von Fettalkohol (IZ = 91)

Faktion	Menge [g]	Ausbeute [%]	IZ	Trübungspunkt [°C]
Ausgangsgemisch	500		91	4,6
F1	7,2	1,4	78	15,2
F2	63,3	12,6	84	12,8
F3	91,5	10,2	87	9,0
F4	378,0	75,8	92	-2,8

### Beispiel 3

Neues LS-Sonnenblumenöl mit einem Ölsäureanteil von mehr als 85 Gew.-% und einem Stearinsäureanteil von weniger als 3 Gew.-% wurde mit Methanol umgeestert und die resultierenden Methylester zu dem entsprechenden Fettalkohol mit einer Iodzahl von 93 und einem Trübungspunkt von 1°C hydriert. 500 g dieses Fettalkohols wurden in einem batchweise betriebenen Fallfilmkristallisator, bestehend aus einem gekühlten, senkrecht stehenden Rohr mit einem temperierten Umwälzkreislauf eingefüllt. Die Keimbildung wurde durch kurzzeitige Abkühlung des Kühlmediums auf -5°C eingeleitet. Anschließend wurde das Gemisch mit einer Geschwindigkeit von 2 K/h auf 0°C abgekühlt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten, wobei die Kristallfraktion F1 erhalten wurde. Die Restschmelze F2 wurde abgelassen. Anschließend wurde der Kristallisator auf 20°C aufgeheizt und dadurch die gebildete Fraktion F1 geschmolzen, so daß sie im flüssigen Zustand ablauen konnte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

**Tabelle 3**  
Fraktionierung von Fettalkohol (IZ = 93)

Faktion	Menge [g]	Ausbeute [%]	IZ	Trübungspunkt [°C]
Ausgangsgemisch	500		93	1,0
F1	158	31,6	90	7,2
F2	342	68,4	93	-3,8

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Fettalkoholen mit verbessertem Kälteverhalten, dadurch gekennzeichnet, daß man primäre Alkohole der Formel (I),

R<sup>1</sup>OH

(I)

in der R<sup>1</sup> für einen ungesättigten oder überwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, einer fraktionierten Kristallisation unterwirft.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man technische Fettalkoholgemische einsetzt, die eine Iodzahl im Bereich von 50 bis 150 aufweisen.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkohole einsetzt, die man
  - (a) durch Spaltung von Triglyceriden, Anreicherung der ungesättigten Fettsäuren über den Weg der Umnetztrempfung, Veresterung der Fettsäuren mit Methanol, Hydrierung der Methylester und gegebenenfalls destillative Aufarbeitung, oder
  - (b) durch Umesterung von Triglyceriden mit Methanol, Hydrierung der Methylester und gegebenenfalls destillative Aufarbeitungerhält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die fraktionierte Kristallisation aus der Schmelze oder in einem Lösungsmittel durchführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die fraktionierte Kristallisation in Bauteilen durchführt, die ausgewählt sind aus der Gruppe der diskontinuierlichen Rührkessel, Fallfilmkristallisatoren, Kristallisationskolonnen, Kratzkübler, Kristallisierschnecken, Teller- oder Kühlscheibenkristallisatoren.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fraktionierung in Gegenwart von Impfkristallen aus einer vorangegangenen Kristallisation durchführt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fraktionierung mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 10 K/h durchführt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die fraktionierte Kristallisation in zwei bis vier Stufen durchführt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Kristallfraktionen aufschmilzt, ein zweites Mal durch Kristallisation fraktioniert und die dabei erhaltene Restschmelze mit der Restschmelze des ursprünglichen Fraktionierschrittes vermischt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den letzten Fraktionierschritt bei Temperaturen im Bereich von 1 bis 8°C durchführt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No  
PCT/EP 98/01512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 C07C29/78 C07C27/02 C07C67/03 C07C67/02 C07C69/52  
 C07C29/149

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 113 798 A (HENKEL) 25 July 1984 see page 3, line 5 - line 24 -----	1
A	DE 44 25 180 A (HENKEL) 18 January 1996 see the whole document -----	1,3
A	DE 44 22 858 C (HENKEL) 27 July 1995 cited in the application see the whole document -----	1,3

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June 1998

Date of mailing of the international search report

26/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01512

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0113798	A	25-07-1984	DE 3246611 A JP 59130231 A	20-06-1984 26-07-1984
DE 4425180	A	18-01-1996	WO 9602619 A EP 0771345 A JP 10502654 T	01-02-1996 07-05-1997 10-03-1998
DE 4422858	C	27-07-1995	WO 9600768 A EP 0769042 A JP 10502115 T	11-01-1996 23-04-1997 24-02-1998

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C29/78 C07C27/02 C07C67/03 C07C67/02 C07C69/52  
C07C29/149

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>1</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 113 798 A (HENKEL) 25.Juli 1984 siehe Seite 3, Zeile 5 - Zeile 24 ---	1
A	DE 44 25 180 A (HENKEL) 18.Januar 1996 siehe das ganze Dokument ---	1,3
A	DE 44 22 858 C (HENKEL) 27.Juli 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,3

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

18.Juni 1998

26/06/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

**INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01512

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0113798 A	25-07-1984	DE 3246611 A JP 59130231 A	20-06-1984 26-07-1984
DE 4425180 A	18-01-1996	WO 9602619 A EP 0771345 A JP 10502654 T	01-02-1996 07-05-1997 10-03-1998
DE 4422858 C	27-07-1995	WO 9600768 A EP 0769042 A JP 10502115 T	11-01-1996 23-04-1997 24-02-1998